

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): IKEMOTO, et al.  
Serial No.: Not yet assigned  
Filed: June 24, 2003  
Title: RESIST STRIPPING LIQUID CONTAINING FLUORINE COMPOUND  
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of  
Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

June 24, 2003

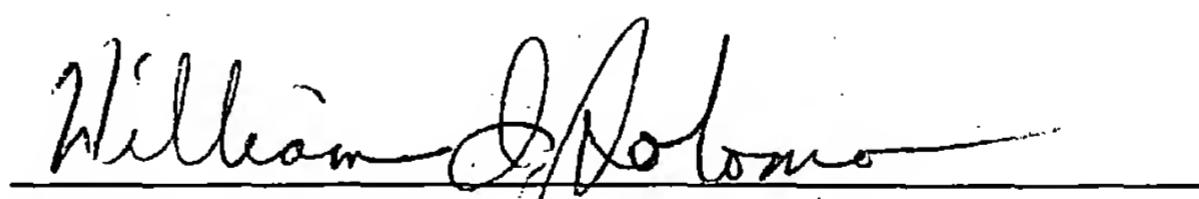
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2002-184102, filed June 25, 2002.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

  
\_\_\_\_\_  
William I. Solomon  
Registration No. 28,565

WIS/alb  
Attachment  
(703) 312-6600

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 6月25日

出願番号

Application Number:

特願2002-184102

[ST.10/C]:

[JP2002-184102]

出願人

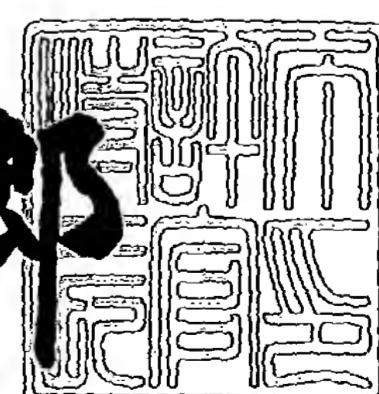
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2003年 1月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3002126

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-186

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L021/304

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

【氏名】 池本 一人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

【氏名】 大戸 秀

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 銅配線基板向け含フッ素レジスト剥離液

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶存酸素量が3ppm以下である、銅配線基板向けフッ素化合物含有レジスト剥離液。

【請求項2】 フッ素化合物濃度が、0.001～55重量%であることを特徴とする請求項1に記載の剥離液。

【請求項3】 フッ素化合物及び溶剤を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の剥離液。

【請求項4】 溶剤が、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレンゴリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ホルムアミド、モノメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、モノエチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、アセトアミド、モノメチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、モノエチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシスルホン、テトラメチレンスルホン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン、2-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、アミノエタノ

ール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、1-アミノ-3-プロパノール、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジメチルアミノエタノール、N-メチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アミノエトキシエタノール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンから選ばれた少なくとも一種である請求項1～3何れか1項に記載の剥離液。

【請求項5】フッ素化合物がフッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム又はフッ酸である請求項1～4いずれか1項に記載の剥離液。

【請求項6】銅配線基板向けフッ素化合物含有レジスト剥離液を、溶存酸素量を3ppm以下に保持して使用する方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路、液晶パネル、有機ELパネル、プリント基板等の製造に用いられるレジスト剥離液、特に銅を含有する基板での使用方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

リソグラフィー技術を利用する際に使用されるフォトレジストはIC、LSIのような集積回路、LCD、EL素子の様な表示機器、プリント基板、微小機械、DNAチップ、マイクロプラント等広い分野使用されている。

従来、レジスト剥離液としてはアミン化合物を含む混合溶液が用いられている。特に例えば米国特許4276186に記載のN-メチルピロリドンとアルカノールアミンの混合物、特開平4-289866記載のアルカノールアミン、ヒドロキシリルアミンとカテコールと水の溶液等が用いられてきた。これらの液は主にアルミ、アルミ合金等の銅を主成分としない材料を含む基板のレジスト剥離に使用してきた。近年、抵抗の小さい金属として銅が材料として使用されるようになってきた。特にLSIに代表される半導体の配線材料として多用されるようになっている。しかし、これらのアミン化合物は銅アンミン錯体を形成することから銅に対する腐食性が高い欠点がある。

アミン系とは別に低温、短時間処理を特徴するフッ素化合物を含むレジスト剥離液が特開平8-202052、11-067632で記載されている。このフッ素化合物を含むレジスト剥離液は前記のアミン化合物を含むレジスト剥離液に比べると銅の腐食は非常に小さい。しかし近年使用される微細加工に対して使用するには十分でない。従来、銅の腐食防止にはベンゾトリニアゾール、アセチレンアルコール類の防食剤を使用してきた。しかし、これらの防食剤は銅の表面に皮膜をつくる欠点があり、それらの欠点がない場合には通常の空気下での使用では防食性が十分でない欠点がある。

## 【0003】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは銅配線基板向けレジスト剥離液を鋭意検討した結果、フッ素化合物含有レジスト剥離液であり溶存酸素量3ppm以下である組成物を使用する方法を発明した。特に好ましくは1ppm以下である。

フッ素化合物として具体的な例をあげるとフッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウムフッ酸、メチルアミンフッ酸塩、ジメチルアミンフッ酸塩、トリメチルアミンフッ酸塩、エチルアミンフッ酸塩、ジエチルアミンフッ酸塩、トリエチルアミンフッ酸塩、エタノールアミンフッ酸塩、ジエタノールアミンフッ酸塩、トリエタノールアミンフッ酸塩、イソプロパノールアミンフッ酸塩、ジイソプロパノールアミンフッ酸塩、トリイソプロパノールアミンフッ酸塩、ジアザビシクロウンデセンフッ酸塩、ジアザビシクロノネンフッ酸塩等があげられる。好ましくはフッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウムフッ酸、バッファードフッ酸である。

フッ素化合物の濃度は特に規定がないが、フッ素化合物濃度0.001から55重量%であることが好ましい。これより濃度が低い場合、腐食の可能性が低くなる。

さらに溶剤を含むことは何ら問題がない。溶剤の具体的な例としてはエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレンゴリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエー

テル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ホルムアミド、モノメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、モノエチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、アセトアミド、モノメチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、モノエチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシスルホン、テトラメチレンスルホン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、アミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、1-アミノ-3-プロパノール、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジメチルアミノエタノール、N-メチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アミノエトキシエタノール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンが挙げられる。これらのうち一種もしくは混合した状態で使用できる。

溶剤混合された状態での好ましい濃度はフッ素化合物濃度0.001から20重量%、溶剤0-99.99重量%、水0-85重量%，溶存酸素量3ppm以下である。溶剤混合した状態でフッ素化合物は溶けにくく、20重量%以下にしたほうが良い。

銅に対する腐食の機構は次のように予想している。銅の表面が洗浄液中の溶存酸素により酸化する。銅酸化物がフッ素化合物により溶解性の高い物質に変化することで腐食が進行する。

本発明の内容を詳しく説明するとレジスト剥離液に溶解する酸素が銅の腐蝕を引き起こすことからレジスト剥離液の溶存酸素濃度を下げることで腐蝕抑制が可能になる。レジスト剥離液を3ppm以下の溶存酸素濃度の雰囲気中で使用することで腐蝕は効果的に抑制できる。さらによくはレジスト剥離液を3ppm以下の溶存酸素濃度にするため溶存ガスを入れ替えて使用するとより効果的に腐蝕を抑制できる。低溶存酸素環境は窒素、アルゴン、水素等を使用することで可能であり、どれを使用してもかまわない。この中でよくは窒素、アルゴンである。低溶存酸素の環境を作るには気液の接触を上げる方法で容易になる。非酸素のガスを溶液にバブルする方法や液を不活性ガス中にスプレーすることで作ることが容易になる。

低溶存酸素環境を作るために酸素濃度が低いほど効果的であるのは明らかである。

本発明はレジスト剥離液に浸漬される基板が銅または銅合金を含む場合がもっとも有効である。

さらにはレジスト剥離液の処理雰囲気の溶存酸素濃度を計測することで安定して腐食性の低い環境を提供することができる。

通常、レジスト剥離液の多くはほかに有機溶剤、防食剤、界面活性剤等を含むことが多い。本発明ではこれらの物を含むことは何ら問題がない。

#### 【0005】

銅に対する防食剤としてベンゾトリアゾールに代表されるアゾール類、アセチレンアルコールに代表されるアルキン化合物、チオ尿素、メルカプトチアゾールに代表される低原子価硫黄化合物等が使用される。本発明ではこれらの防食剤を使用することに何ら制限がない。これらの化合物の防食効果も本発明の低溶存酸素下で使用することでより低濃度で効果を発揮することが出来る。また、本発明の低溶存酸素濃度下で使用することで防食効果の低い物質も使用が可能になる。

本発明のフォトレジスト剥離液を使用して、レジストを剥離する際の温度は通常は常温～150°Cの範囲であるが、特に50°C以下の低い温度で剥離することができ、材料へのアタックを考慮するとできるだけ低い温度で実施するのが好ましい。

本発明に使用される基板材料は、銅及び銅合金を含むことが特徴である。且つ

適応が可能なシリコン、非晶質シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、アルミニウム、アルミニウム合金、金、白金、銀、チタン、チタン-タンゲステン、窒化チタン、タンゲステン、タンタル、タンタル化合物、クロム、クロム酸化物、クロム合金、ITO（インジウム-スズ酸化物）等の半導体配線材料あるいはガリウム-砒素、ガリウム-リン、インジウム-リン等の化合物半導体、ストロンチウム-ビスマス-タンタル等の誘電体材料、さらにLCDのガラス基板等あげられる。

## 【0006】

本発明の半導体素子の製造方法は、所定のパターンをレジストで形成された膜の不要部分をエッティング除去したのち、レジストを上述した剥離液で除去するものであるが、エッティング後、所望により灰化処理を行い、しかる後にエッティングにより生じた残査を、上述した剥離液で除去できる。

さらにはフォトレジストが剥離しにくい場合、前処理として溶剤、過酸化水素、アルカリ水等の前処理を行うことも可能である。

本発明のフォトレジスト剥離液を使用した後のリシス法としては、アルコールのような有機溶剤を使用しても良く、あるいは、水でリシスを行っても良く、特に制限はない。

## 【0007】

【実施例】次に実施例により本発明を具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

## 【0008】実施例1-6、比較例1-2

シリコン基板上に銅、SiN、SiO<sub>2</sub>系層間絶縁膜、レジストが順に乗った6インチウエハーにドライエッティングによりVia構造が作られている。Via構造は銅の層に到達している。この基板はアッシングされており、レジストは残渣物として残っている。以下に示す組成のレジスト剥離液を室温で浸漬後、水リシスして走査型電子顕微鏡でレジストの剥離状態を観察した。

その結果を以下の表に示す。さらに銅のエッティングレートを測定した。その際に組成物に窒素ガスをバブルして溶存酸素量を低減後処理した。比較例として窒素ガスの変わりに空気をバブルしながら処理した結果とあわせて以下に示す。組成

分に記述した以外の残分は水である。

【0009】

【表1】

表1

実施例	組成	条件	結果	エッチング レート		
	フッ素化合物	溶媒	溶存酸素濃度	時間 (min)	レジスト剥離	銅 (Å/min)
1	NH4F 1wt%	DMSO 39wt% NMP 30wt%	0.4ppm	15	剥離	0.2
2	NH4F 1wt%	DMF 69wt%	0.4ppm	15	剥離	0.4
3	NH4F 0.1wt%	MDP 88wt%	0.2ppm	30	剥離	0.8
4	NH4F 1wt% HF 0.001wt%	DMAC 69wt%	0.4ppm	30	剥離	0.5
比較例						
1	NH4F 1wt%	DMF 69wt%	4.8ppm	15	剥離	6.4
2	NH4F 1wt%	DMSO 39wt% NMP 30wt%	3.9ppm	15	剥離	5.1
3	NH4F 0.1wt%	MDP 88wt%	5.7ppm	15	剥離	18.3
4	NH4F 1wt% HF 0.001wt%	DMAC 69wt%	4.2ppm	30	剥離	12.5

\*)DMSO:ジメチルスルホキシド、NMP: N-メチルピロリドン、DMF: ジメチルホルムアミド、MDP: ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、DMAC: ジメチルアセトアミド

【0010】

【発明の効果】

本発明により、銅を含んだ基板のレジスト剥離が腐食せずに行うことができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】

銅を腐食することなくレジストを剥離出来るレジスト剥離液を提供すること。

【解決手段】

溶存酸素量が3ppm以下である、銅配線基板向けフッ素化合物含有レジスト剥離液。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-184102
受付番号	50200924985
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 6月26日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成14年 6月25日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名 三菱瓦斯化学株式会社